

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HUANG, Gan-Lin et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: November 19, 2003 Examiner:  
For: CARBON NANOCAPSULE THIN FILM AND  
PREPARATION METHOD THEREOF

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

November 19, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

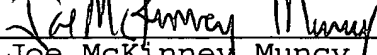
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
TAIWAN	092119917	July 22, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Joe McKinney Muncy, #32,334

KM/msh  
0941-0869P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2003 年 07 月 22 日  
Application Date

申請案號：092119917  
Application No.)

申請人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局長  
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 10 月 9 日  
Issue Date

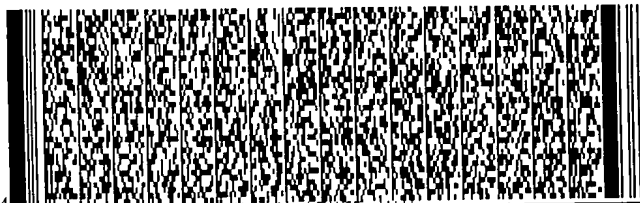
發文字號：09221020290  
Serial No.

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	奈米碳球薄膜及其製備方法
	英文	Carbon nanocapsule thin film and preparation method thereof
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 黃贛麟 2. 張兆綱 3. 蔡世榮
	姓名 (英文)	1. HWANG GAN-LIN 2. CHANG CHAO-KANG 3. TSAI SHIH-JUNG
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	1. 台南市南區彰南里2鄰中華西路一段56巷1號2樓 2. 台北市信義區忠孝東路五段236巷3弄27號3樓 3. 新竹市建功二路66巷7弄10號
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	名稱或姓名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 翁政義
代表人 (英文)	1. Weng, Cheng-I	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	4. 戴子欽
	姓 名 (英文)	4. DAY TZY-CKIN
	國 籍 (中英文)	4. 中華民國 TW
	住居所 (中 文)	4. 台中市漢成西街八之一號
	住居所 (英 文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



四、中文發明摘要 (發明名稱：奈米碳球薄膜及其製備方法)

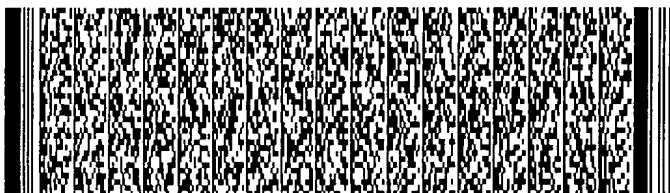
本發明係有關於一種奈米碳球薄膜及其製備方法，其係將複數個奈米碳球以電鍍方式形成於一基底上，以形成一奈米碳球薄膜。本發明藉由目前已可獲得之高純度奈米碳球，將其電鍍至基底上，以作為導電、導熱薄膜，並可作為防蝕、抗氧化之保護膜。

伍、(一)、本案代表圖為：第\_\_\_\_3\_\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

六、英文發明摘要 (發明名稱：Carbon nanocapsule thin film and preparation method thereof)

A carbon nanocapsule thin film and preparation method thereof. A plurality of carbon nanocapsules are electroplated on a substrate, and the carbon nanocapsule thin film is thereby formed. By electroplating purified carbon nanocapsules on the substrate, the carbon nanocapsule thin film, electric- and heat-conductive, chemical-resistive, and anti-oxidizing, is formed.



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先

無

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



## 五、發明說明 (1)

### 發明所屬之技術領域

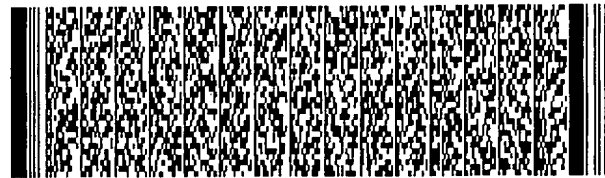
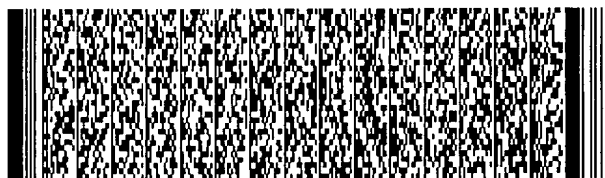
本發明係有關於奈米碳球(carbon nanocapsules)，且特別有關於一種以奈米碳球為主體之奈米碳球薄膜。

### 先前技術

奈米碳球與奈米碳管於1991年一起被發現，然而十餘年來有關奈米碳球的研究並不多。回顧奈米碳球的研發過程中，最初僅是在製造奈米碳管的同時發現少量奈米碳球，而數量只足夠在電子顯微鏡下觀察結構，且由於傳統方法所得產物以長奈米碳管為主，奈米碳球與碳管間有強的凡得瓦力，在量少的情況下不易將其分離純化，以致在高純度奈米碳球的製備方面，一直沒有突破性的進展，使奈米碳球的相關應用陷於停頓狀態。

但近年來經由不斷的嘗試及努力，終於在高純度中空奈米碳球或是高純度磁性金屬填充奈米碳球的製備都有進一步的成果（參考本案發明人相關專利申請案91103635及91117435）。

奈米碳球(carbon nanocapsule)的結構，是由多層石墨層以球中球的形式所組成的多面體碳簇，其直徑約3~100 nm，外層具有與多層奈米碳管(carbon nanotube)相同的石墨層結構。奈米碳球又可分為中空碳球與填充金屬碳球：中空碳球其內部為中空，而填充金屬碳球內部則填充有金屬、金屬氧化物、金屬碳化物(metal carbide)或合金材料。



## 五、發明說明 (2)

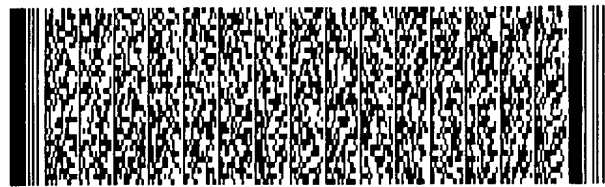
如上述，由於奈米碳球特殊的結構，使其具有不同於碳六十與奈米碳管的光、電、磁性質。因此以奈米碳球為主體所構成的薄膜，預期可具有石墨良好的導電、導熱、抗氧化、結構安定等特性以及碳的化學性質等，故可應用為導電導熱薄膜、防蝕抗氧化的保護膜、或名片型鋰電池內的碳電極等等。

G. A. J. Amaratunga 等人於Nature 1996, 383, 321 中發表一篇相關研究"Hard elastic carbon thin films from linking of carbon nanoparticles"。內容提及以電弧噴塗(arc spray)方式將奈米碳管與中空奈米碳球、碳微粒等噴附於基材表面，形成一具有高強度之混合碳膜。此種以電弧噴塗方式製備的薄膜，不僅製程溫度需在極高溫度下，且所製備之奈米碳球薄膜中雖含部分奈米碳球，但無法得到一奈米碳球均勻分佈之奈米碳球薄膜，且薄膜內奈米碳球的含量成分也不易控制。

有鑑於此，本發明的目的在於提出一種奈米碳球薄膜及其製備方法，結合前述高純度奈米碳球的製備技術，以改善上述問題。

### 發明內容

為達上述目的，本發明提供一種奈米碳球薄膜及其製備方法，其係以電鍍方式將奈米碳球沈積於一基底上而成。本發明並進一步提出一種奈米碳球薄膜的製備方法，包含：提供一基底；以及將奈米碳球以電鍍方式沈積於該





## 五、發明說明 (3)

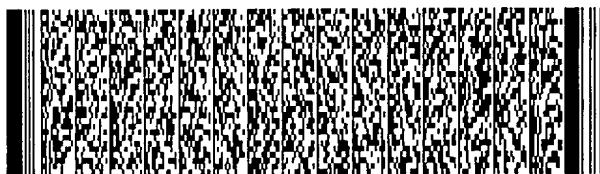
基底上。

### 發明詳細說明

本發明中，首先對高純度奈米碳球進行官能化，使其形成可均勻分散於溶劑中之官能化奈米碳球。同時，由於此官能基於溶劑中解離成帶有電荷的狀態，因此可將此等帶有電荷之官能化奈米碳球藉由電鍍方式使其均勻地附著於基底上。此外，利用控制高純度奈米碳球的含量，可同時對奈米碳球薄膜內奈米碳球進行定量控制，例如，可電鍍高純度99%以上奈米碳球至電極上，使電鍍後之奈米碳球薄膜含有含量99%以上之奈米碳球；或可精確控制電鍍液中奈米碳球與其他成分（如金屬離子）的組成，如：60%奈米碳球與40%金屬離子的混合比例，使電鍍後之奈米碳球薄膜中也有含有相似的組成比例。

此外，利用電鍍方式進行奈米碳球薄膜的製備，不需如電弧噴塗製程的高溫，且可製備含有官能化奈米碳球的奈米碳球薄膜。藉由在奈米碳球上修飾不同的官能基，可使電鍍後奈米碳球薄膜的表面具有各種特殊之化學性質，例如可用以增加奈米碳球薄膜與基底之接著力。

本發明中所利用之奈米碳球為一種由多層石墨層以球中球的結構所組的多面體碳簇，其直徑為介於3 ~ 100 nm，外層具有與多層奈米碳管相同的石墨層結構，其可為中空奈米碳球，或內部填充有金屬、金屬氧化物、金屬碳化物或合金材料的金屬填充奈米碳球。



#### 五、發明說明 (4)

上述奈米碳球薄膜的厚度較佳介於20nm~1mm之間。上述電鍍過程中可利用添加化學氧化還原劑作為電鍍時之驅動力，或以外加電場方式作為電鍍之驅動力，使奈米碳球形成於上述基底上，外加電場的電壓較佳介於0.01V~6V之間。化學氧化還原劑例如為氫化鋁鋰 ( $\text{LiAlH}_4$ )、硼氫化鈉 ( $\text{NaBH}_4$ ) 或甲醛。

上述奈米碳球可進一步包含有一官能基，且此官能基在電鍍過程中會在電鍍液中解離成帶正電的官能基，因此可使奈米碳球電鍍至陰極上，此等官能基例如為胺基或四級胺鹽 (quaternary ammonium salts, 如  $\text{Br}^- \text{N}^+ \text{R}_4$ )。上述官能基在電鍍過程中亦可為會在電鍍液中解離成帶負電的官能基，其可使奈米碳球電鍍至陽極上，此等官能基例如為羧基、 $\text{SO}_4^-$  或  $\text{PO}_4^-$ 。

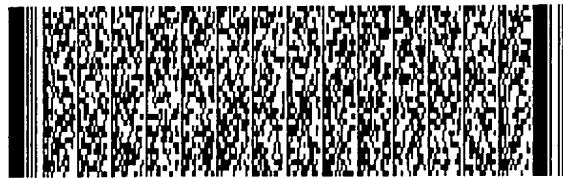
上述奈米碳球薄膜中奈米碳球的含量可為20%~100vol%，較佳為40%~100vol%，更佳為60%~100vol%，而此奈米碳球的含量可利用調整電鍍的參數加以控制，例如電解液中奈米碳球的濃度。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

#### 實施方式

#### 實施例：

1. 首先對中空奈米碳球進行官能化，如第1圖所示。



#### 五、發明說明 (5)

取1升燒瓶加入中空奈米碳球10克及500ml 莫爾比3:2的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  溶劑，經超音波震盪攪拌10 min後，開始加熱至約140℃迴餾2小時。

2. 迴餾完後將試樣以離心方式使之與強酸分離，再以清水清洗，離心數次直到pH值接近中性以確定已將酸除去。

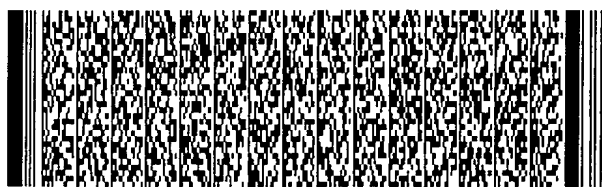
3. 此時試樣為黑色表面含有-COOH官能基之奈米碳球，以NaOH逆滴定鑑定得知每克奈米碳球上含有13  $\mu\text{mol}$  的-COOH官能基。

4. 取1升燒瓶加入0.1克乾燥的含有-COOH官能基之奈米碳球及0.1MNaCl水溶液100ml，經超音波震盪攪拌10 min後，以循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 分析奈米碳球之氧化還原電位。分析結果如第2圖所示，實驗圖譜顯示奈米碳球在-0.6V~0.6V的區間內有12個氧化電位與7個還原電位。

5. 接著，將面積3cm×3cm的銀電極置於陽極，白金電極置於陰極，於電流量1安培、電壓1.3V條件下，電鍍10分鐘，此時在銀電極表面鍍著有黑色奈米碳球，如第3圖所示。

6. 以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察上述電鍍在銀電極上方之奈米碳球薄膜，結果如第4圖所示。照片中顯示電鍍著之奈米碳球層結構，其厚度約2微米。

如本實施例所示，利用電鍍方式所製備的奈米碳球薄膜，由於不需在高溫下即可製備，因此增加薄膜基底的選



#### 五、發明說明 (6)

擇性，可選用任意可導電之基底，而不需顧慮基底材料之裂解溫度。此外，利用官能化奈米碳球在電鍍液中可均勻分佈的特性，也可提升電鍍過程中奈米碳球分佈的分散性，因而得到均勻分散有奈米碳球之電鍍薄膜。且藉由電鍍液中離子組成的控制，可對電鍍後奈米碳球薄膜之組成作有效定量。如同本實施例中所使用之奈米碳球為高純度之奈米碳球，其純度可達95%以上，因此電鍍上銀電極之奈米碳球薄膜中，95%以上為奈米碳球，使得此電鍍薄膜具有良好的導電、導熱、抗蝕、抗氧化等特性。

此外，由本實施例所製備之電鍍奈米碳球薄膜，在置於王水中1分鐘後，經顯微鏡觀察其結構，發現並未受到破壞，再次驗證本發明所提出之奈米碳球薄膜具有良好之抗蝕特性，可以保護下層金屬。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

第1圖顯示實施例中中空奈米碳球的官能化。

第2圖顯示實施例中以循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 分析奈米碳球氧化還原電位之結果。

第3圖顯示實施例中電鍍奈米碳球後之銀電極表面。

第4圖顯示以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察實施例中奈米碳球薄膜之結果。

符號說明：

無。



#### 六、申請專利範圍

1. 一種奈米碳球薄膜，其係以電鍍方式將奈米碳球沈積於一基底上而成。

2. 如申請專利範圍第1項所述之奈米碳球薄膜，其中該奈米碳球為一種由多層石墨層以球中球的結構所組的多面體碳簇，其直徑為介於3 ~ 100 nm。

3. 如申請專利範圍第1項所述之奈米碳球薄膜，其中該奈米碳球為中空奈米碳球。

4. 如申請專利範圍第1項所述之奈米碳球薄膜，其中該奈米碳球為內部填充有金屬、金屬氧化物、金屬碳化物或合金材料的金屬填充奈米碳球。

5. 如申請專利範圍第1項所述之奈米碳球薄膜，其厚度介於20nm ~ 1mm之間。

6. 如申請專利範圍第1項所述之奈米碳球薄膜，其係利用化學氧化還原劑或外加電場作為電鍍之驅動力，使奈米碳球沈積於該基底上。

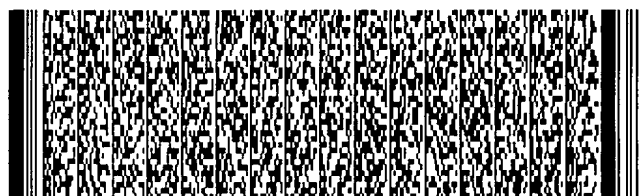
7. 如申請專利範圍第6項所述之奈米碳球薄膜，其中外加電場的電壓介於0.01V ~ 6V之間。

8. 如申請專利範圍第1項所述之奈米碳球薄膜，其中上述奈米碳球包含有一官能基。

9. 如申請專利範圍第8項所述之奈米碳球薄膜，其中該官能基在解離後帶正電。

10. 如申請專利範圍第9項所述之奈米碳球薄膜，其中該官能基為胺基或四級胺鹽。

11. 如申請專利範圍第8項所述之奈米碳球薄膜，其中



#### 六、申請專利範圍

該官能基在解離後帶負電。

12. 如申請專利範圍第11項所述之奈米碳球薄膜，其中該官能基為羧基、 $\text{SO}_4^-$ 或 $\text{PO}_4^-$ 。

13. 如申請專利範圍第1項所述之奈米碳球薄膜，其奈米碳球的含量為20%~100vol%。

14. 一種奈米碳球薄膜的製備方法，包含：

提供一基底；以及

將奈米碳球以電鍍方式沈積於該基底上。

15. 如申請專利範圍第14項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中該奈米碳球為一種由多層石墨層以球中球的結構所組的多面體碳簇，其直徑為介於3~100 nm。

16. 如申請專利範圍第14項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中該奈米碳球為中空奈米碳球。

17. 如申請專利範圍第14項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中該奈米碳球為內部填充有金屬、金屬氧化物、金屬碳化物或合金材料的金屬填充奈米碳球。

18. 如申請專利範圍第14項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其厚度介於20nm~1mm之間。

19. 如申請專利範圍第14項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其係利用化學氧化還原劑或外加電場作為電鍍之驅動力，使奈米碳球形成於該基底上。

20. 如申請專利範圍第19項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中外加電場的電壓介於0.01V~6V之間。

21. 如申請專利範圍第14項所述之奈米碳球薄膜的製



#### 六、申請專利範圍

備方法，其中上述奈米碳球包含有一官能基。

22. 如申請專利範圍第21項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中該官能基在解離後帶正電。

23. 如申請專利範圍第22項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中該官能基為胺基或四級胺鹽。

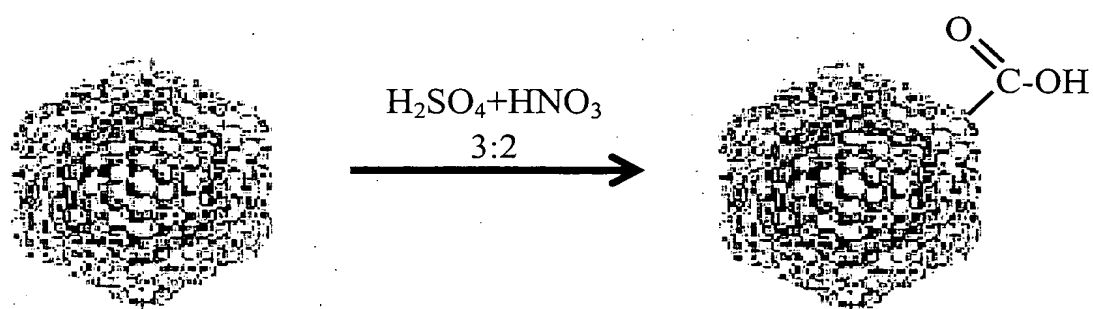
24. 如申請專利範圍第21項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中該官能基在解離後帶負電。

25. 如申請專利範圍第24項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其中該官能基為羧基、 $\text{SO}_4^-$  或  $\text{PO}_4^-$ 。

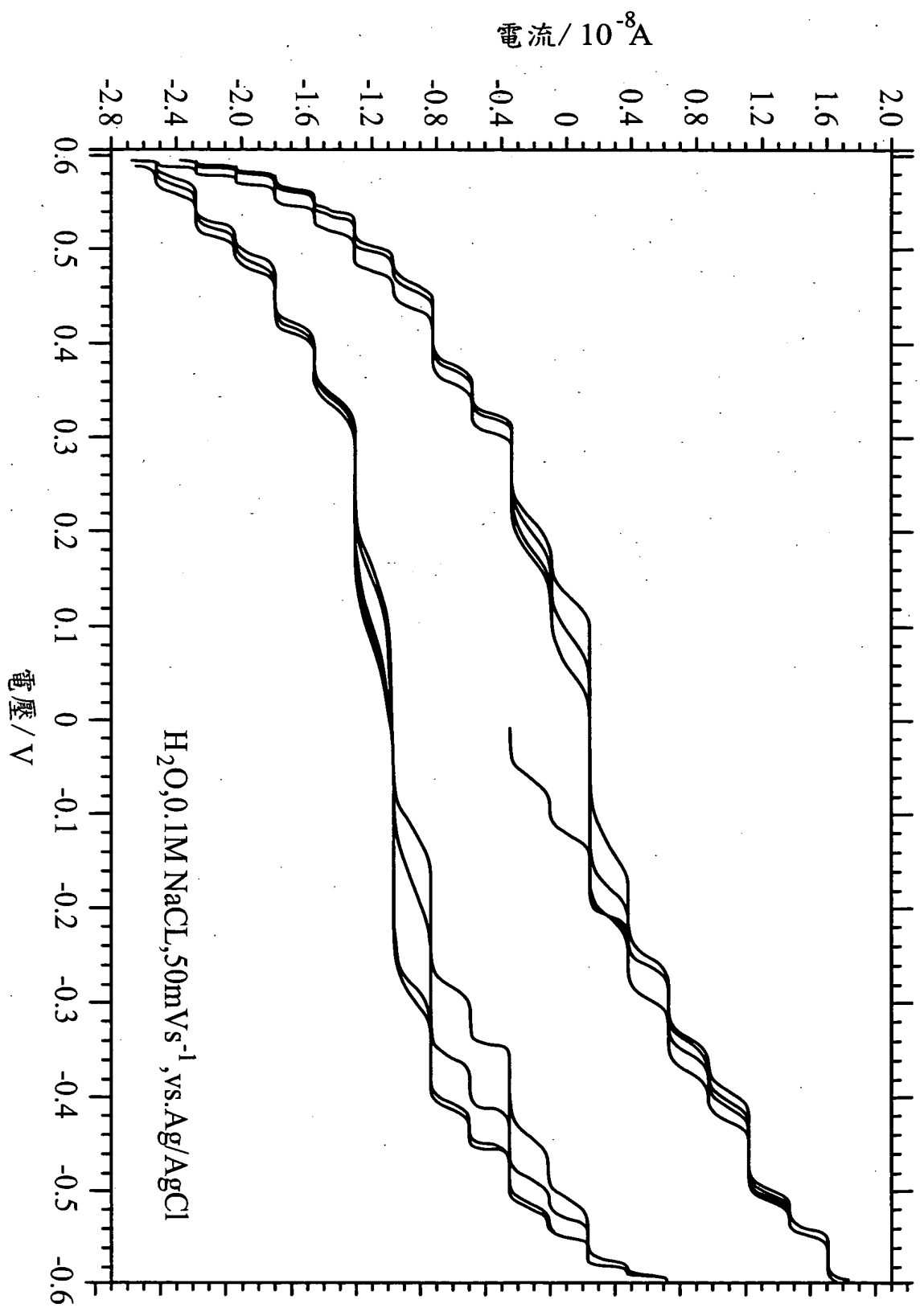
26. 如申請專利範圍第14項所述之奈米碳球薄膜的製備方法，其奈米碳球的含量為20%~100vol%。



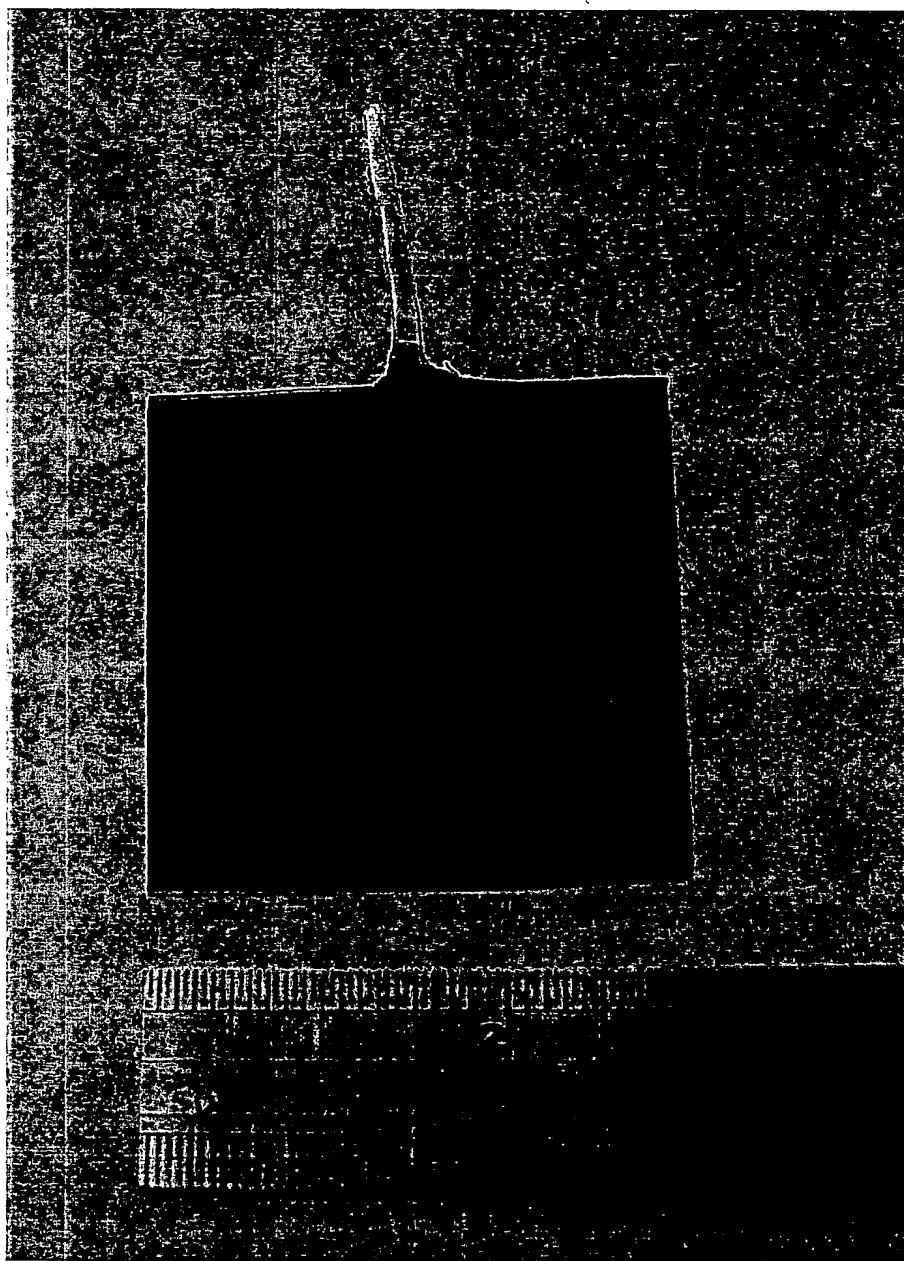




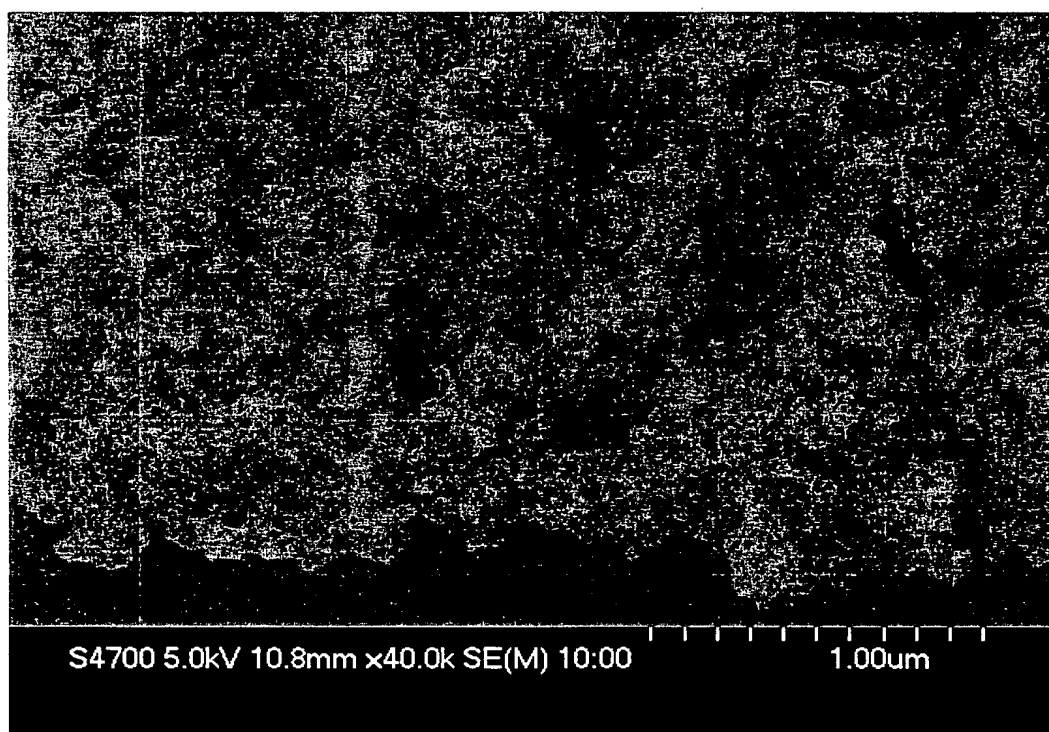
第 1 圖



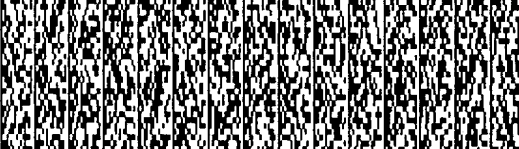
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



A large, dense, black and white abstract pattern, possibly a high-resolution scan of a textured surface or a complex digital artifact. The pattern consists of numerous small, irregular black shapes and lines scattered across a white background, creating a noisy, textured appearance. The overall effect is reminiscent of a high-contrast, grainy image or a complex digital noise pattern.

[illegible][illegible]

1000

[illegible]

100

A large, dense, black and white photograph of a textured surface, possibly a wall or a piece of fabric, with a vertical line running down the center. The texture is highly irregular and grainy, with many small, dark, and light patches. The vertical line is slightly darker and more uniform than the surrounding areas, creating a sense of depth and focus. The overall image has a high-contrast, almost abstract quality.

A large, dense, black and white photograph of a textured surface, possibly a wall or a piece of fabric, with a vertical line running down the right side. The texture is highly irregular and grainy, with many small, dark spots and lines. The vertical line on the right is a solid black line. The overall image is very dark and has a high-contrast, almost abstract quality.

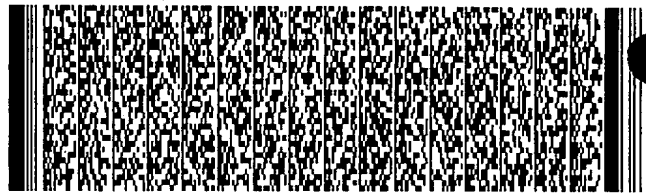
100

100

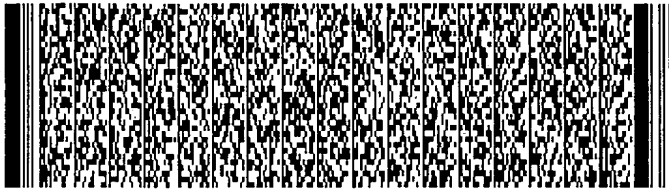
第 11/14 頁



第 12/14 頁



第 13/14 頁



第 14/14 頁

